

Diphenetyl-tribrom-äthan ist schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in heißem Eisessig, Essigester und Aceton, leicht schon in der Kälte in Benzol und Toluol.

$C_{18}H_{19}O_2Br_3$. Ber. Br 47.3. Gef. Br 47.7, 47.5.

Bei der Reduktion mit Devardascher oder Arndscher Legierung lieferte es ebenfalls das bei 204–205° schmelzende *p,p'*-Diäthoxy-stilben¹⁾ neben einer geringen Menge einer bei 180° schmelzenden, aus heißem Eisessig in farblosen Nadelchen krystallisierenden, bromhaltigen Verbindung. Vielleicht liegt in dieser das Tetraphenetyl-dibrom-buten vor. Die Bromwerte wurden allerdings zu hoch gefunden. Wegen Materialmangel konnten weitere Analysen nicht ausgeführt werden.

224. K. Brand: Über 1.1.4.4-Tetraaryl-butine-2. (6. Mitteilung über die Reduktion organischer Halogenverbindungen²⁾.)

(Eingegangen am 20. Mai 1921.)

Vor längerer Zeit habe ich gezeigt, daß 1.1-Diphenyl-2.2.2-trichlor-äthan bei der Reduktion seiner siedend-alkoholischen Lösung an einer Bleikathode unter Verlust des gesamten Chlors in einen Kohlenwasserstoff $(C_6H_5)_2C_4H_2(C_6H_5)_2$ übergeht³⁾. Gemeinsam mit Matsui⁴⁾ konnte ich später feststellen, daß sich das *p,p'*-Ditolyl- und *p,p'*-Dianisyl-trichlor-äthan ähnlich verhalten, ersteres liefert einen Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $(CH_3.C_6H_4)_2C_4H_2(C_6H_4.CH_3)_2$, letzteres den Phenoläther $(CH_2O.C_6H_4)_2C_4H_2(C_6H_4.OCH_3)_2$. Die Konstitution dieser chlorfreien Reduktionsprodukte konnte damals nicht restlos aufgeklärt werden, wenigstens mußte unentschieden bleiben, ob in ihnen 1.1.4.4-Tetraaryl-butine-2 (I.) oder 1.1.4.4-Tetraaryl-butadiene-1.2 (II.) vorliegen, d. h. ob sie eine dreifache oder zwei benach-



barte doppelte Kohlenstoffbindungen enthalten.

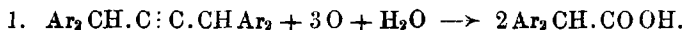
Die übliche Methode zur Aufklärung der Lage von Lückenbindungen durch Anlagerung von Brom scheiterte an ihrem nicht eindeutigen Verlauf, es entstanden, teilweise unter Abspaltung von Bromwasserstoff, mehrere Bromverbindungen nebeneinander. Die Entscheidung wurde daher durch Oxydation herbeizuführen gesucht. Waren die fraglichen Verbindungen Tetraarylbutine (I.), so sollten sie bei der Oxydation in zwei Mol. der entsprechenden Diaryl-essigsäuren zerfallen:

¹⁾ A. 279, 343 [1894].

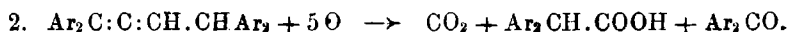
²⁾ 5. Mitteilung s. S. 2007 dieses Heftes.

³⁾ Z. Kl. Ch. 16, 669 [1910].

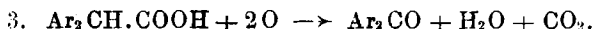
⁴⁾ B. 46, 2942 [1913].



Enthielten sie aber zwei benachbarte Doppelbindungen (II.), so mußten sie bei der Oxydation neben Kohlensäure-anhydrid gleiche Äquivalente der entsprechenden Diaryl-essigsäuren und Diarylketone liefern:

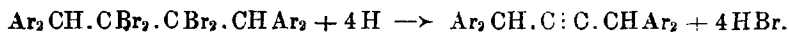


Sowohl mit Kaliumpermanganat als auch mit Chromsäure wurden tatsächlich bei der Oxydation Diaryl-essigsäuren und Diarylketone nebeneinander erhalten. Dieser Befund würde zugunsten der Tetraaryl-butadien-Formel (II.) entschieden haben, wenn Diaryl-essigsäuren und Diarylketone nicht in wechselnden Mengenverhältnissen entstanden wären, und wenn nicht zu berücksichtigen gewesen wäre, daß die Diarylketone auch sekundär durch Oxydation der Diaryl-essigsäuren entstehen können¹⁾:



Damit entfiel die Beweiskraft der Oxydationsversuche, und die Frage, ob die bei der kathodischen Reduktion der 1.1-Diaryl-2.2.2-trichlor-äthane entstehenden chlorfreien Verbindungen Butine oder Butadiene sind, blieb offen.

Nachdem die Darstellung des 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.2.3.3-tetrabrom-butans²⁾ und des 1.1.4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetraanisyl-2.2.3.3-tetrabrom-butans³⁾ gelungen war, und es sich gezeigt hatte, daß diese beiden Verbindungen durch relativ milde Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und Eisessig oder Alkohol, glatt in den von Brand⁴⁾ bei der elektrochemischen Reduktion des Diphenyl-trichlor-äthans erhaltenen Kohlenwasserstoff (C_6H_5)₂C₄H₂(C₆H₅)₂ vom Schmp. 116°, bzw. in den von Brand und Matsui⁵⁾ auf gleichem Wege aus dem Dianisyl-trichlor-äthan gewonnenen Phenoläther (CH₃.O.C₆H₄)₂C₄H₂(C₆H₄.OCH₃)₂ vom Schmp. 111° übergehen, kann über die Struktur dieser beiden Reduktionsprodukte kein Zweifel mehr sein. Sie müssen eine dreifache Bindung enthalten, also Butine sein, denn ihre Bildung aus den entsprechenden Tetraaryl-tetrabrom-butan-Verbindungen kann nur folgenden Verlauf genommen haben:



Der aus dem 1.1-Diphenyl-2.2.2-trichlor-äthan erhaltene Kohlenwasserstoff ist also das 1.1.4.4-Tetraphenyl-butin-2, der aus

¹⁾ Fritsch und Feldmann, A. **306**, 85 [1899].

²⁾ s. Brand, S. 1996 dieses Heftes.

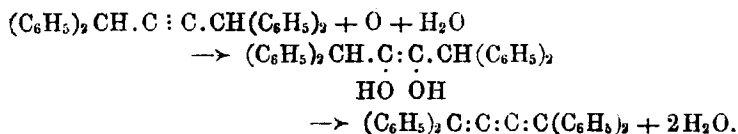
³⁾ s. Brand und Kercher, ebenda S. 2010.

⁴⁾ Z. El. Ch. **16**, 699 [1910].

⁵⁾ B. **46**, 2942 [1913].

dem *p,p'*-Dianisyl-trichlor-äthan erhaltene Phenoläther das 1.1.4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetramethoxy-tetraphenyl-butin-2.

Inzwischen fand auch das anomale Verhalten dieser Butine bei der Oxydation noch eine weitere Erklärung. Fügt man zu einer Lösung von Tetraphenyl-butin in Pyridin unter starker Kühlung vorsichtig Calciumpermanganat, so entsteht neben Diphenyl-essigsäure und Benzophenon ein gelber Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{20}$ vom Schmp. 240° , der sich mit dem in der 4. Mitteilung¹⁾ beschriebenen 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatrien-1.2.3 als identisch erwies. Seine Bildung bei der Oxydation des Tetraphenyl-butins verläuft fraglos in zwei Phasen; in der ersten lagern sich zwei Hydroxylgruppen an die dreifache Bindung an, es entsteht ein ungesättigtes Glykol, das in der zweiten Phase Wasser abspaltet und in Tetraphenyl-butatrien übergeht:

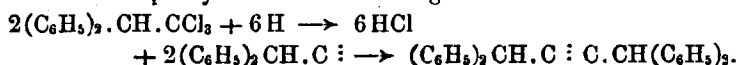


Die Bildung von Tetraphenyl-butatrien bei der Oxydation des Tetraphenyl-butins ist zunächst auffallend, sie wird aber verständlich, wenn man berücksichtigt, daß das »tertiäre« Wasserstoffatom der beiden $(C_6H_5)_2CH$ -Gruppen sehr reaktionsfähig ist. Die Entstehung des Tetraphenyl-butatriens ist aber auch eine Stütze für die Konstitution der Butine, denn die Bildung von Tetraphenyl-butatrien bei der Oxydation von 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien-1.2₃ würde nur schwer verständlich sein.

Mit der Auffindung des Tetraphenyl-butatriens unter den Oxydationsprodukten des Tetraphenyl-butins findet aber auch der anomale Verlauf dieser Oxydation, die ja nach Gleichung 1 verlaufen, also nur Diphenyl-essigsäure, aber kein Benzophenon geben sollte, eine weitere Erklärung. Benzophenon, und auch die anderen entsprechenden Diarylketone können über Butatriene entstanden sein. Wie in den beiden voranstehenden Mitteilungen gezeigt wurde, liefern ja die Butatriene bei der Oxydation Ketone und Kohlendioxyd. Das Mengenverhältnis der bei der Oxydation der Tetraaryl-butine entstehenden Diaryl-essigsäuren und Diarylketone wird wechseln: es wird bestimmt durch die Geschwindigkeiten, mit der einerseits die als Zwischenprodukte auftretenden ungesättigten Glykole in Tetraaryl-butatriene übergehen, und mit der sie andererseits zu Diaryl-essigsäuren oxydiert werden.

¹⁾ s. S. 2002 dieses Heftes.

In meiner ersten Abhandlung über die Reduktion organischer Halogenverbindungen¹⁾ hatte ich vorbehaltlich weiterer experimenteller Prüfung angenommen, daß die Reduktion des Diphenyl-trichlor-äthans zum 1.1.4.4-Tetraphenyl-butin-2 ihren Weg über das 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.2.3.3-tetrachlor-butan und das 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3-dichlor-buten-2 nimmt. Die Reduktion des Tetraphenyl-tetrachlor-butans zum Tetraphenyl-dichlor-buten gelingt, wie inzwischen²⁾ festgestellt worden ist, auch auf elektrochemischem Wege glatt. Dagegen erwies sich das Tetraphenyl-dichlor-buten bei der Reduktion, auch auf elektrochemischem Wege, sehr widerstandsfähig. Obgleich ihm etwa die 10-fache Strommenge zugeführt wurde, konnte eine Veränderung nicht festgestellt werden. Der früher als wahrscheinlich angenommene Reduktionsverlauf steht also mit den experimentellen Tatsachen nicht mehr im Einklang. Vielleicht vollzieht sich der Übergang des Diphenyl-trichlor-äthans in das Tetraphenyl-butin in einer Reduktionsstufe, in der Art, daß zwei Mol. Diphenyl-trichlor-äthan sofort alle drei Chloratome entzogen werden, und sich die übrig bleibenden Reste sofort zu Tetraphenyl-butin zusammenlagern:



Was für das Diphenyl-trichlor-äthan gilt, dürfte auch für die übrigen Diaryl-trihalogen-äthane Geltung haben.

Versuche.

1. Oxydation des Tetraphenyl-butins zum Tetraphenyl-butatrien.

Zu einer mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Lösung von 2.2 g Tetraphenyl-butin in 40 ccm Pyridin wurden tropfenweise 6 ccm einer gesättigten Calciumpermanganat-Lösung zugefügt, die mit 6 ccm Wasser und 15 ccm Pyridin verdünnt worden waren. Nach etwa 10-stündigem Stehen wurde die Reaktionsflüssigkeit mit Natriumbisulfit Lauge und Wasser versetzt und mit Salzsäure sauer gemacht. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, auf der Nutsche gut ausgewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Der bleibende Rückstand wurde aus Chloroform umkrystallisiert. Das Tetraphenyl-butatrien wurde in langen, feinen, tief gelb gefärbten Nadelchen vom Schmp. 240° erhalten. Eine Mischprobe mit Tetraphenyl-butatrien³⁾, aus Tetraphenyl-dichlor-buten hergestellt, zeigte ebenfalls den Schmp. 240°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}$. Ber. C 94.4, H 5.6.
Gef. » 94.1, » 5.8.

¹⁾ Z. El. Ch. 16, 669 [1910].

²⁾ S. 1999 dieses Heftes.

³⁾ s. S. 2002 dieses Heftes.

Neben dem Tetraphenyl-butin entstanden bei der Oxydation noch Diphenyl-essigsäure und Benzophenon.

2. Elektrochemische Reduktion des 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3-dichlor-butens.

Die Reduktion wurde an einer Bleikathode in dem bei der Reduktion des Tetraphenyl-tetrachlor-butans beschriebenen Apparate¹⁾ vorgenommen. Die Kathodenflüssigkeit bestand aus einer heißen Lösung von 4.2 g Tetraphenyl dichlor-buten in 120—130 ccm Alkohol und 5 ccm konz. Schwefelsäure, die Anodenflüssigkeit aus verd. Schwefelsäure. Bei einer Spannung von 8 Volt und einer Stromstärke von 1.5 Amp. wurden dem Katholyten statt 32 Amp. Minuten 300 Amp.-Minuten zugeführt. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der noch heiße Katholyt filtriert, etwas Alkohol abdestilliert und abgekühlt. Es schieden sich farblose Nadeln vom Schmp. 106—110° ab, die sich als unverändertes Tetraphenyl-dichlor-buten (Gemisch beider Stereoisomeren) erwiesen. Beim Kochen mit alkoholischem Natriumhydroxyd lieferten sie Tetraphenyl-butatrien und Kochsalz. Auch die von den ausgeschiedenen Krystallen abgesaugte Mutterlauge enthält nur unverändertes Tetraphenyl-dichlor-buten. Eine Reduktion war also nicht eingetreten.

Gießen, Chem. Laboratorium der Landes-Universität.

225. Wilhelm Schneider und Otto Böger: Reduktion des Coralyns zu Dihydro-coralyn und α -Coralynin.

[Mitteilung aus d. I. Chemischen Anstalt d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 24. Mai 1921.)

Das Coralyn, jene quartäre Base, die man in Form ihres Sulfoacetats als Kondensationsprodukt aus Papaverin und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Sulfo-essigsäure erhält, ist, wie vor kurzem gezeigt wurde, als ein Hexadehydro-coralynin (I) anzusehen²⁾. Trifft diese Auffassung zu, so war zu erwarten, daß man durch Reduktion des Coralyns zum Coralynin von Pictet (II.)³⁾, sei es zur α - oder β -Form, sei es zu einem Gemisch der beiden stereoisomeren Formen dieser tertiären Base, gelangen würde.

¹⁾ s. S. 1999 dieses Heftes.

²⁾ Vergl. Schneider und Schröter, B. 53, 1459 [1920].

³⁾ B. 46, 2688 [1913].